

002245793

WPI Acc No: 1979-44989B/ 197924

Cerium and terbium activated fluorescent material - which emits bright

green light by excitation with UV light

Patent Assignee: MITSUBISHI ELECTRIC CORP (MITQ )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 54056086	A	19790504				197924 B
JP 84043508	B	19841022				198446

Priority Applications (No Type Date): JP 77122003 A 19771012

Abstract (Basic): JP 54056086 A

Fluorescent substance is of formula  $La_{1-x-y-p-q}Gd_xY_yCe_pTb_qPO_4$  (I)

where  $0 \leq x \leq 0.3$ ,  $0 \leq y \leq 0.3$ ,  $0.005 \leq p \leq 0.6$  and  $0.01 \leq q \leq 0.5$ .

The fluorescent substance emits bright green light by excitation

with UV of wavelength 250nm.

In an example, 18.57g. of lanthanum oxide, 2.90g. of gadolinium oxide, 5.16g. of cerium oxide, 7.48g. of terbium oxide and 26.41g. of

diammonium hydrogen phosphate were heated at 700 degrees C for 30 min.

in a silica crucible in air. After cooling, the resultant was crushed

and placed in a silica crucible, and heated at 1250 degrees C for 1 hr.

in a stream of a mixed gas consisting of 95 pts. by vol. of hydrogen

and 5 pts. by vol. of nitrogen. After cooling, the resultant was crushed to give the fluorescence substance.

Title Terms: CERIUM; TERBIUM; ACTIVATE; FLUORESCENT; MATERIAL; EMIT; BRIGHT

; GREEN; LIGHT; EXCITATION; ULTRAVIOLET; LIGHT

Index Terms/Additional Words: LANTHANUM; GADOLINIUM; YTTRIUM; PHOSPHORUS

Derwent Class: E33; L03; V05; X26

International Patent Class (Additional): C09K-011/46; H01J-061/44

File Segment: CPI; EPI

## ⑫公開特許公報(A)

昭54—56086

⑤Int. Cl.<sup>2</sup>  
C 09 K 11/46 //  
H 01 J 61/44識別記号 ⑥日本分類  
13(9) C 114.1  
93 D 312⑦内整理番号 7003-4H  
6722-5C⑧公開 昭和54年(1979)5月4日  
発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 5 頁)

## ④螢光体

②特 願 昭52-122003

②出 願 昭52(1977)10月12日

②發明者 村上勝男  
鎌倉市大船5丁目1番1号 三  
菱電機株式会社大船製作所内  
同 大谷光興  
鎌倉市大船5丁目1番1号 三

菱電機株式会社大船製作所内

⑦發明者 伊藤弘  
鎌倉市大船5丁目1番1号 三  
菱電機株式会社大船製作所内  
⑧出願人 三菱電機株式会社  
東京都千代田区丸の内二丁目2  
番3号  
⑨代理人 弁理士 葛野信一 外1名

## 明細書

## 1 発明の名称

螢光体

## 2 特許請求の範囲

セリウムおよびテルビウムで付活され、一般式が

$$\text{La}_{1-x-y-p-q} \text{Gd}_x \text{Y}_y \text{Ce}_p \text{Tb}_q \text{PO}_4$$

で表わされ、かつ  $0 \leq x \leq 0.8$ ,  $0 \leq y \leq 0.8$ ,  $0.005 \leq p \leq 0.6$ ,  $0.01 \leq q \leq 0.5$  であることを特徴とする螢光体。

## 3 発明の詳細な説明

この発明はセリウムとテルビウムで付活される緑色を発光する螢光体に関するものである。

テルビウムで付活された磷酸ランタン ( $\text{LaPO}_4 : \text{Tb}$ ) が紫外線の励起によって緑色光を発することはよく知られている。しかし、このテルビウム付活磷酸ランタン螢光体は、水銀ラインスペクトルの  $254 \text{ nm}$  または  $365 \text{ nm}$  の紫外線で励起しても非常に微弱な発光しか示さないため、低圧及び高圧の水銀蒸気放電灯に応用でき

るものではなかった。

この発明は、上記磷酸ランタン螢光体の発光効率を増大させ、低圧及び高圧の水銀蒸気放電灯にも応用できる実用性のある新規な螢光体を提供するものである。

この発明の発明者等はテルビウム付活磷酸ランタン螢光体にセリウム (Ce) を付活剤として導入すると  $254 \text{ nm}$  紫外線励起による緑色光の発光強度が7倍以上に増大することを見出した。またこの発明に至るまでの実験で、螢光体の母体成分である磷酸ランタン ( $\text{La PO}_4$ ) のランタン ( $\text{La}$ ) の一部をガドリニウム ( $\text{Gd}$ ) またはイットリウム ( $\text{Y}$ ) で置換しても同様の作用効果があることを確かめた。

この発明の螢光体はセリウムとテルビウムで付活された磷酸塩螢光体であって、その化学組成は一般式で表わすと、

$$\text{La}_{1-x-y-p-q} \text{Gd}_x \text{Y}_y \text{Ce}_p \text{Tb}_q \text{PO}_4$$

であり、かつ  $0 \leq x \leq 0.8$ ,  $0 \leq y \leq 0.8$ ,  $0.005 \leq p \leq 0.6$ ,  $0.01 \leq q \leq 0.5$  であるこ

とを特徴とするものである。

この発明の蛍光体は、たとえば酸化ランタン ( $\text{La}_2\text{O}_3$ )、酸化ガドリニウム ( $\text{Gd}_2\text{O}_3$ )、酸化イットリウム ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ )、酸化セリウム ( $\text{CeO}$ )、酸化テルビウム ( $\text{Tb}_2\text{O}_7$ )、磷酸ジアンモニウム ( $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ) を所定量混合したのち耐熱性容器たとえばシリカるつぼに入れたのち、弱還元性気流中、たとえば窒素対水素の容量比が 95:5 の気流中ににおいて 1100~1800°C 付近の温度で一定時間焼成を行なえば得られるものである。

このようにして得られた上記化学式を有する  
 蛍光体は  $254 \text{ nm}$  の紫外線励起により緑色光を  
 発光し、この緑色光の発光強度の高いものであ  
 った。このことは、セリウムを導入したことによ  
 るもので、このセリウムの導入効果は、 $\text{Ce}^{4+}$   
 が活性体として作用し、 $254 \text{ nm}$  の紫外線を吸  
 収し、 $\text{Tb}^{3+}$  の発光過程にエネルギーを伝達する  
 増感剤として作用するためと考えられる。

なお、上記の原料各成分は加熱によって分解

とし、セリウムの濃度 $p$ を0.15とした場合に第2図に示されるような結果が得られた。この第2図からわかるように、テルビウムの濃度 $q$ の値は0.05～0.5の範囲にするのがよく、好適な $q$ の値は約0.2であった。

また、この発明において母体成分である磷酸ランタンのランタンの一部をガドリニウムまたはイットリウムで置換しても同様の機能を呈するものである。この際、ガドリニウム置換量の最大はガドリニウムの濃度  $x$  の値で 0.8 であり、この値を超えると発光強度が大巾に減少した。 $x$  の値が約 0.1 以内であれば発光強度はほとんど変化せず強い緑色発光が認められた。また、イットリウムで置換した場合も同様で、その置換量の最大はイットリウムの濃度  $y$  の値で 0.8 あり、この値を超えると発光強度の著しい減少が認められた。 $y$  の値が約 0.1 以内であれば発光強度はほとんど変化せず、この発明の作用効果が磷酸ランタンを母体とした場合と同様に認められた。

し酸化物になるものであれば良く、硝酸塩、修酸塩等を用いても差支えない。またこの発明の螢光体は各希土類金属成分を水溶性の塩たとえば硝酸塩として水に溶解させ、これを磷酸溶液と反応させて沈殿させ、この沈殿物を上記のように焼成しても得られるものである。

次に、このようにして得られた螢光体において、相対発光強度とセリウムの濃度およびテルビウムの濃度との関係を調べた結果、相対発光強度とセリウムの濃度  $P$  との関係は、螢光体の母体成分を磷酸ランタンとし、テルビウムの濃度  $q$  を 0.20 とした場合に第 1 図に示すような結果が得られた。この第 1 図からわかるように、セリウムの濃度  $P$  の値は 0.005 ~ 0.6 の範囲内とするのがよく、この場合に緑色光の発光強度増大が明らかに認められた。また数回には  $P$  の値を 0.15 付近とするのが良く、この時に緑色光の発光強度が最も大きくなつた。

そして、相対発光強度とテルビウムの濃度  $q$  との関係は、螢光体の母体成分を換算ランタン

次にこの発明の具体的な実施例を説明する。

実施例1  
人 酸化ランタン…21.18 g, 酸化セリウム…  
5.16 g, 酸化テルビウム…7.48 g, 構成第2  
アンモニウム…26.41 g の割合で混合し、こ  
の混合物をシリカるつぼに入れ空気中において  
700°Cで30分間加熱した。冷却後粉碎し、再  
びシリカるつぼに入れ、窒素対水素容量比が  
95:5 の混合ガス気流中において1250°Cで  
1時間焼成した。冷却後粉碎してこの発明の螢  
光体を得た。得られた螢光体は  $\text{La}_{0.65}\text{Ce}_{0.15}$   
 $\text{Tb}_{0.20}\text{PO}_4$ なる組成を有している。この実施例  
で得られた螢光体は第8図に示すとく、254  
nm 紫外線励起によって従来公知のテルビウム付  
活磷酸ランタン螢光体 ( $\text{LaPO}_4 : \text{Tb}$ ) の約7  
倍の光出力を示し、発光効率の高い緑色発光螢  
光体であった。

また、実用化されている既知の代表的な緑色発光蛍光体であるマンガン付活けい酸亜鉛蛍光体との比較においては、40W直管形けい光ランプで試験したところ、この実施例のけい光体

は製造直後の光束で 4400 ルーメン、500 時間点灯後で 4190 ルーメン(95.2% の光束残存率)を与えたのに比べ、従来のマンガン付活けい酸亜鉛蛍光体のそれは製造直後で 4150 ルーメン、500 時間点灯後で 3570 ルーメン(光束残存率 86.0%)であり、この発明のけい光体を用いたランプの方がはるかに優れた特性結果を示した。

#### 実施例 2

酸化ランタン… 18.57 g, 酸化ガドリウム… 2.90 g, 酸化セリウム… 5.16 g, 酸化テルビウム… 7.48 g, 磷酸第 2 アンモニウム… 26.41 g の割合で混合した後、実施例 1 と同様の方法で蛍光体を得た。この得られた蛍光体は  $\text{La}_{0.57} \text{Gd}_{0.08} \text{Ce}_{0.15} \text{ Tb}_{0.20} \text{PO}_4$  なる組成を有し、実施例 1 とほぼ同様な発光スペクトル及び緑色発光強度を示した。

#### 実施例 3

酸化ランタン… 18.57 g, 酸化イットリウム… 1.81 g, 酸化セリウム… 5.16 g, 酸化テル

ビウム… 7.48 g, 磷酸第 2 アンモニウム… 26.41 g の割合で混合した後、実施例 1 と同様の方法で蛍光体を得た。得られた蛍光体は  $\text{La}_{0.57} \text{Y}_{0.08} \text{Ce}_{0.15} \text{Tb}_{0.20} \text{PO}_4$  なる組成を有し、実施例 1 とほぼ同様な発光スペクトル及び緑色発光強度を示した。

上記の実施例において、各原料の重量比は化学量論に合致した化学組成を有する蛍光体が得られるように設定されているが、この化学量論性は特に厳密に限定されるものではない。この発明の蛍光体においては原料の重量比が化学量論から少しずれていても差支えない。数パーセント過剰の希土類金属成分あるいは磷酸根成分の使用は、蛍光体の発光特性に大きな悪影響を与えないことが確かめられている。

以上、この発明の実施例を説明したがこの発明の蛍光体は低圧水銀蒸気放電によって放射される紫外線すなわち主として  $254 \text{ nm}$  の紫外線の励起によって特に効率よく発光する。したがって、この発明の蛍光体は低圧水銀蒸気放電

に使用するのが特に好ましいものである。また、この蛍光体は温度が上昇しても発光強度が満足に維持されるので高圧水銀蒸気放電灯にも使用できる。

以上述べたように、この発明の蛍光体は、発光効率が低く実用価値のほとんどなかったテルビウム付活磷酸ランタン蛍光体にセリウムを導入することで発光効率を向上させたもので、紫外線励起によって明るい緑色光を発し、利用価値の高い蛍光体を得られるものである。

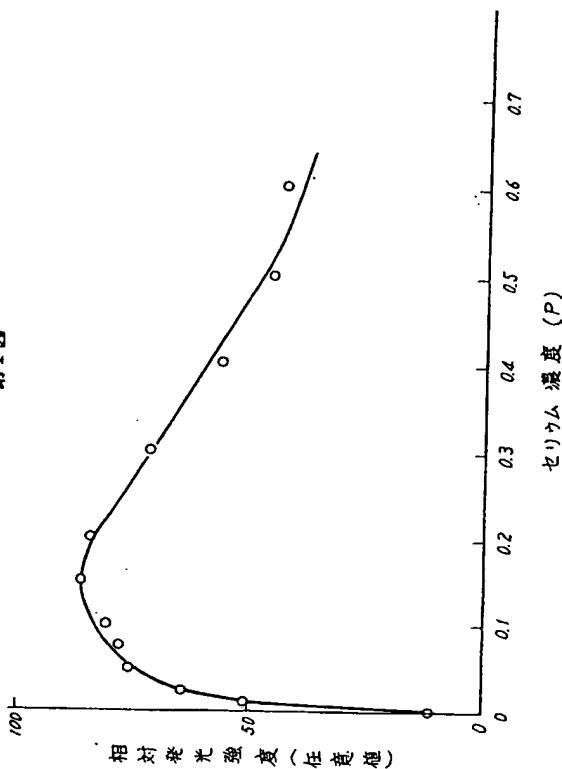
#### 4. 図面の簡単な説明

第 1 図はこの発明の蛍光体におけるセリウムの濃度と  $245 \text{ nm}$  紫外線励起による緑色発光強度の関係を示した曲線図、第 2 図はこの発明におけるテルビウムの濃度と  $254 \text{ nm}$  紫外線励起による緑色発光強度の関係を示した曲線図、第 3 図はこの発明の蛍光体と従来のテルビウム付活磷酸ランタン蛍光体との  $254 \text{ nm}$  紫外線励起による発光スペクトルの強度分布を比較した曲線図で、(I)はこの発明の蛍光体の発光スペクト

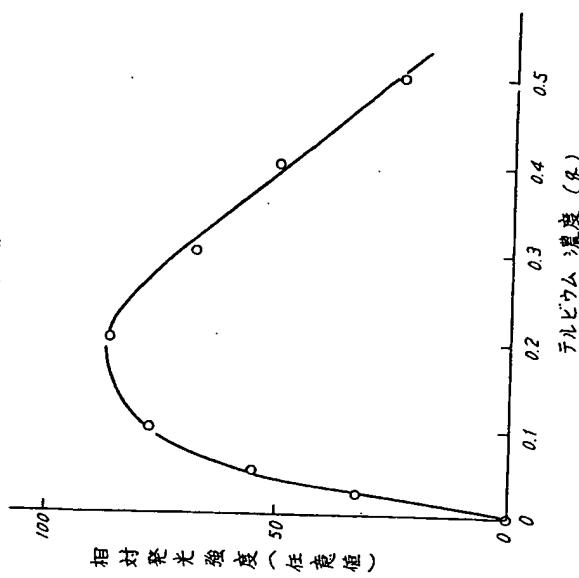
ルの強度分布を示し、(II)は従来の蛍光体の発光スペクトルの強度分布を示すものである。

代理人 増野信一

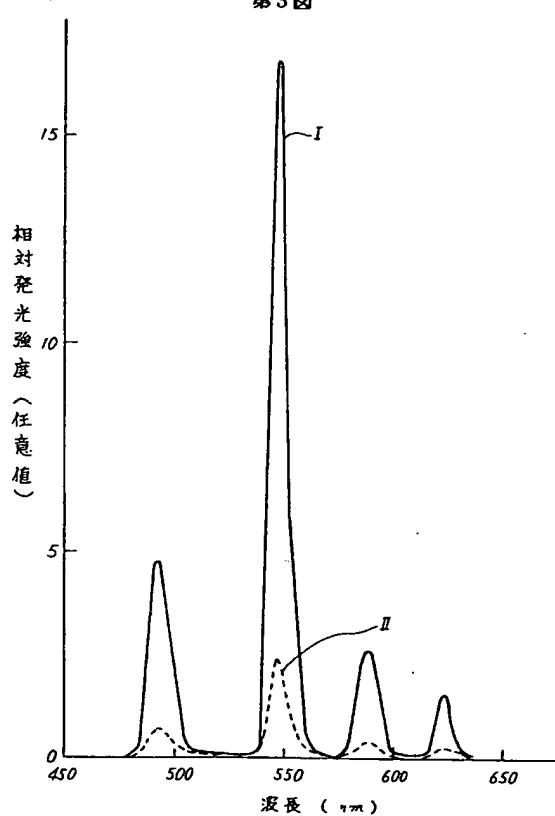
第1図



第2図



第3図



## 手 続 捕 正 書 (自 発)

昭和 5年 1月 2日

特許庁長官殿

1. 事件の表示 特願昭 52-122003号

2. 発明の名称 融光体

3. 捕正をする者

事件との関係 特許出願人  
 住 所 東京都千代田区丸の内二丁目2番3号  
 名 称 (601) 三菱電機株式会社  
 代表者 進藤貞和

4. 代理 人 住 所 東京都千代田区丸の内二丁目2番3号  
 氏 名(6699) 三菱電機株式会社内  
 幷理士葛野信一